第 28 卷 第 5 期 2016年 9 月 腐蚀科学与防护技术 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Vol.28 No.5 Sep. 2016

模拟流动海水条件下无溶剂环氧防腐涂层的失效行为

赵洪涛 陆卫中 李 京 胡红祥 郑玉贵

中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要：在60 ℃实验条件下以3种无溶剂环氧防腐涂层为研究对象，利用称重法研究了在不同流速3.5%NaCl溶液中水在涂层中的扩散行为，采用开路电位法 (OCP) 和电化学阻抗谱技术 (EIS) 研究了不同流速下涂层的失效行为。结果表明，胺类固化粉末涂层和酚醛固化粉末涂层在实验流速范围内、酚醛胺固化液体涂层在较低流速范围内，水在涂层中的扩散符合Fick II模型，而酚醛胺固化液体涂层在4 m/s高流速下水在涂层中的扩散偏离Fick II模型；随着流体流速增加，涂层的饱和吸水量增加，水在涂层中的扩散系数变大；实验流速范围内3种无溶剂涂层失效过程分为3个阶段；流体流速明显加速了酚醛固化粉末涂层和酚醛胺固化液体涂层的劣化，对胺类固化粉末涂层失效影响不明显。

关键词：无溶剂环氧防腐涂层 海水 流速 吸水性 电化学行为

中图分类号：TG174.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2016)05-0397-10

Failure Behavior of Solvent-free Epoxy Coating in Simulated Flowing Sea Water

ZHAO Hongtao, LU Weizhong, LI Jing, HU Hongxiang, ZHENG Yugui

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: Three kind of solvent-free epoxy coatings was prepared on 16Mn (Q345E) steel and then their degradation process in flowing artificial sea water 3.5%NaCl solution was investigated by means of gravimetric method, and the acquired weight gain curves were fitted by Fick model. The effect of the flow velocities on the degradation process of coatings was also studied by open circuit potential method (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that, for the amine-cured epoxy powder coating and the phenolic aldehyde-cured epoxy powder coating within the scope of the test flow velocities and the phenolic aldehyde amine-cured liquid epoxy coating at lower flow velocities, the diffusion of water through the coatings by different flow velocities all agreed well with Fick II diffusion model. However, the phenolic aldehyde amine-cured liquid epoxy coating showed irregular regulation by flow velocity 4 m/s, which may be due to aggravated dissolution, thus the diffusion of water through the coating departed from Fick II diffusion model. As the flow velocity increased, the amount of saturated water uptake of the coatings and the water diffusion coefficient increased simultaneously. The degradation processes of the above mentioned three coatings within the scope of test flow velocities may be differentiated as a process of three stages. The increase of flow velocity could accelerate the degradation of the phe-

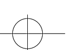
定稿日期：2016-01-06

基金项目：中国科学院A类战略性先导科技专项 (XDA13040500) 资助

作者简介：赵洪涛，男，1990年生，硕士生

通讯作者：陆卫中，E-mail：wzlu@imr.ac.cn，研究方向为高性能防腐涂层技术和耐久性评价

DOI：10.11903/1002.6495.2015.378



nolic aldehyde -cured epoxy powder coating and the phenolic aldehyde amine-cured liquid epoxy coating, but had little influence on the amine-cured epoxy powder coating.

Key words: solvent-free epoxy coating, sea water, flow velocity, water absorption, electrochemical behavior

1 前言

海洋环境中的基础钢结构件大部分在流动海水环境下如飞溅区、潮差区、海水区等区域服役，海水流速对金属材料腐蚀速率影响很大。一方面，其影响着腐蚀介质传质过程[1]，另一方面，当流速增加到临界值时钢结构表面钝化膜受冲刷而破坏，腐蚀速率急剧增加[2]。目前海洋环境中钢结构最有效的防护方法是涂覆有机涂层。因此，研究流速对有机涂层失效影响有重要意义。

无溶剂环氧涂层包括环氧粉末涂层和无溶剂环氧液体涂层 (固含量≥95%)，由于优异的防护性能正被广泛应用于海洋环境下钢结构的防腐，然而随着时间的推移，涂层会因防腐性能降低而失效并最终失去保护作用。目前对于海水环境下有机涂层的失效研究集中在静态浸泡条件下[3-5]，由于流体流速对水、氧气、离子等腐蚀性介质在涂层中的传输的影响非常复杂，仅有少数学者对薄膜型、有溶剂有机涂层在流动条件下的失效行为进行了研究[6]，而对流动条件下厚模型无溶剂环氧防腐涂层的失效研究鲜有报道且失效机理不明确。因此，研究流动条件下无溶剂环氧涂层失效行为有重要意义。

水是氧气和离子在涂层中传输的载体，是基体金属发生电化学腐蚀的必要条件，是涂层失效的重要原因[7]。因此，研究流动条件下水在涂层中的传输方式和传输速率对明确流动条件下涂层的失效机理有重要意义。

因此，本文选择流动模拟海水环境条件下，以两种环氧粉末涂层和一种无溶剂环氧液体涂层为研究对象，采用称重法研究在不同流速3.5%NaCl (质量分数) 溶液中涂层的吸水性，利用开路电位法 (OCP) 和电化学阻抗谱技术 (EIS) 研究不同流速下涂层的失效行为，旨在进一步明确流动条件下无溶剂环氧涂层的失效机制。

2 实验方法

采用3种市售海洋设施防腐用基础配方的无溶剂环氧防腐涂料，分别命名为环氧粉末涂料A，环氧粉末涂料B，环氧液体涂料C(其固含量大于97%)。3种涂料体系的树脂基料为固体或液体双酚A型环氧树脂，固化剂体系分别为固体胺类 (高温慢速固化)、改性酚类树脂 (高温快速固化) 和改性液体酚醛胺 (常温慢速固化)，涂层体系颜填料均为硅灰石、钛白粉、炭黑。

将洁净钢板表面涂上硅油，放入恒温加热炉240 ℃中10 min后取出，然后用静电喷涂方法分别在钢板表面喷涂环氧粉末涂料A和B，再放入恒温加热炉固化，环氧粉末涂层A、B分别在 (230±2) ℃固化30和10 min，取出分别空冷。环氧液体涂层C的自由膜采用自动涂膜方法在室温下平整的塑料薄膜上制备，待其实干后置于 (80±2) ℃烘箱中固化24 h。将涂层自由膜切成35 mm×55 mm形状，挑选出厚度为 (1000±50) μm的自由膜为实验样片。

涂层吸水实验在60 ℃不同流速 (0，2和4 m/s) 下3.5%NaCl溶液中进行，每组实验用3个平行样片，每隔一段时间将样片取出冲洗干净并擦干，然后用电子天平 (精度为0.1 mg) 称重。

将结构钢16Mn (Q345E) 钢板加工成55 mm×90 mm×6 mm的块状试样，分别用乙醇和丙酮除去油污，然后喷砂除锈达到Sa 2.5级，并用超声清洗吹干待用。按上述制备自由膜的工艺分别制备3种无溶剂环氧涂层试样。涂层试样分别进行涂层厚度和漏点检测，挑选出涂层厚度为 (280±20) μm的试样作为实验样品。将试片背面焊上铜导线后用环氧树脂灌封，样品工作的测试面积约为9.6 cm^2。

流动实验采用自制恒温可调速旋转流动装置测试，如图1所示，在流速分别为2和4 m/s，温度为60 ℃的模拟海水3.5%NaCl溶液中进行，静态浸泡过程中介质和测试温度与流动条件相同，每组实验采用3个平行试样。开路电位 (OCP) 通过PAR 273A电化学工作站离线测试；电化学阻抗测试 (EIS) 采用PAR 273A电化学工作站和5210锁相放大器进行离线测试，测试频率范围为10^5~10^{-2} Hz，为了增加信噪比，在浸泡初期扰动信号为50 mV，涂层

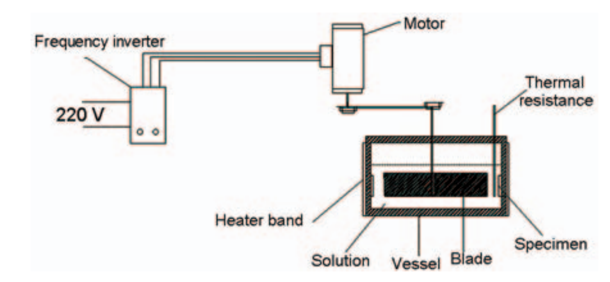


图1 流动实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of device of flowing experiment

体系稳定后为20 mV；电解池均采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为Pt电极，工作电极为涂层/金属试样，测量软件为Power Suit，实验数据采用 ZSimpWin 软件进行拟合和分析。

3 结果与讨论

3.1 称重法研究涂层自由膜吸水性

涂层自由膜的增重率为：

$$W_t = (m_t - m_0)/m_0 \times 100\% \tag{1}$$

式中，m_0，m_t分别表示样片浸泡前和浸泡时间为t时的质量。

Fick模型认为涂层的吸水量 (自由膜增重率) 和浸泡时间存在以下关系[8]：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty}\frac{8}{(2n+1)^2\pi^2}\exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \tag{2}$$

当t较小时，(1) 式可以简化为：

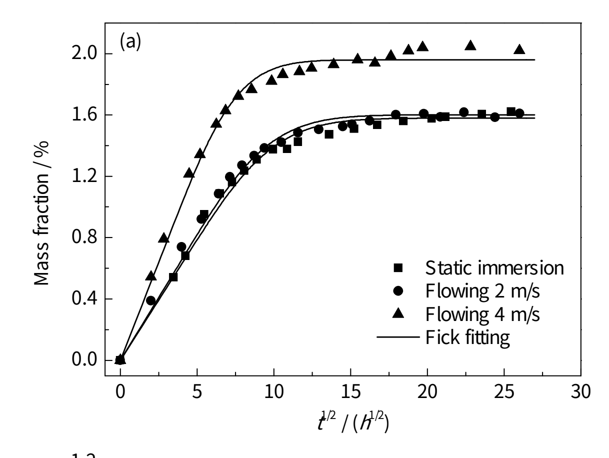
$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{3}$$

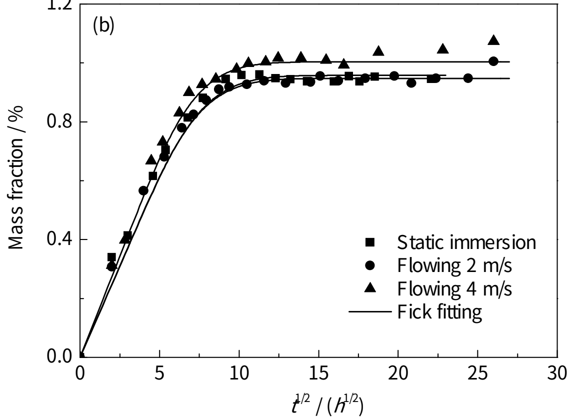
式中，M_t和M_∞分别为涂层t时刻和饱和时的吸水量，D是水的扩散系数，l为涂层厚度。

由式 (3) 可以得到不同流速下水在3种自由膜中的扩散系数，然后代入式 (2) 求出水在自由膜中的Fick II扩散模型曲线。从图2可见，环氧粉末涂层A、B的自由膜在静态浸泡及2和4 m/s流动条件下，实验点与理论Fick II曲线都有较好的拟合，所以水在两者中的传输基本符合Fick第二扩散定律；环氧液体涂层C的自由膜在静态浸泡条件下和2 m/s流动条件下，Fick曲线能较好的拟合实验点，但是在4 m/s条件下，达到吸水饱和后实验点偏离Fick II曲线。

表1为Fick拟合结果，可以看出，在实验流速范围内，水在3种自由膜中的扩散系数D均随着流速的增加而增加，3种自由膜吸水达到饱和的时间随着流速的增加而减小，说明流动条件加速了水在自由膜中的传输速率；在实验测试流速范围内，环氧粉末涂层A和B自由膜的饱和吸水率随流速的增加而增加，而环氧液体涂层C的自由膜在较低流速范围内饱和吸水率随流速增加，在4 m/s流速下呈现异常规律，饱和吸水率反而下降。3种条件下，水在环氧粉末涂层A自由膜中的扩散系数远小于环氧粉末涂层B、无溶剂环氧液体涂层C，同时，环氧粉末涂层A自由膜的吸水饱和时间远大于环氧粉末涂层B、环氧液体涂层C。

针对上述环氧液体涂层C自由膜的异常现象，进一步测量自由膜的溶出率S：





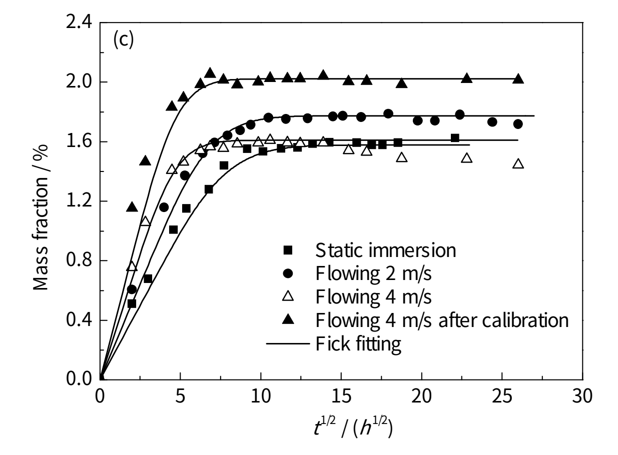


图2 环氧粉末涂层A、B和无溶剂环氧液体涂层C在不同流速下吸水率随浸泡时间平方根的变化

Fig.2 Water absorption rate *vs* square root of immersion time in various flow velocities for epoxypowder coating A (a), epoxy powder coating B (b) and solvent- free liquid epoxy coating C (c) free film at 60 ℃

$$S = \frac{(m_0 - m_3)}{m_0} \times 100\% \tag{4}$$

式中，S为溶出率，m_0为自由膜初始质量，m_3为吸水饱和自由膜120 ℃烘干24 h后的质量。

计算3种自由膜的溶出率，得出结果如图3所示可见，相比较静态浸泡条件，4 m/s流动条件下3种自由膜的溶出率都有所增大，环氧液体涂层C自由膜

表1 3种无溶剂环氧涂层自由膜在不同流速下的平衡吸水率、吸水平衡时间和扩散系数

Table 1 Water absorption rate of three kinds of solvent-free epoxy free film at equilibrium and diffusivity in various flow velocities at 60 ℃

Condition	Epoxy powder coating A			Epoxy powder coating B			Solvent-free liquid epoxy coating C		
	M_∞ / %	D / $m^2 \cdot s^{-1}$	t_∞ / h	M_∞ / %	D / $m^2 \cdot s^{-1}$	t_∞ / h	M_∞ / %	D / $m^2 \cdot s^{-1}$	t_∞ / h
Static immersion	1.5799	5.4176×10^{-13}	279	0.9477	9.0924×10^{-13}	103	1.5784	8.7327×10^{-13}	103
Flowing 2 m/s	1.6009	5.7343×10^{-13}	238	0.9584	9.3781×10^{-13}	97	1.7740	1.1423×10^{-12}	73
Flowing 4 m/s	1.8656	9.3181×10^{-13}	232	1.0041	1.0189×10^{-12}	88	1.6103	2.3946×10^{-12}	64
Flowing 4 m/s after calibration	---	---	---	---	---	---	2.02262	2.2972×10^{-12}	59

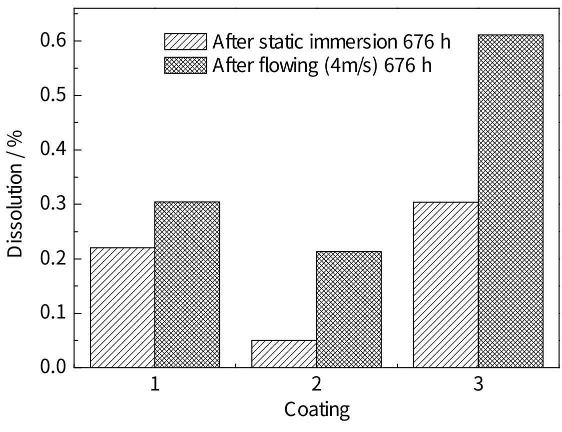


图3 3种无溶剂环氧涂层自由膜在静态和4 m/s流动浸泡后的溶出率

Fig.3 Dissolution rate of three kinds of solvent-free epoxy free films after immersion under static and 4 m/s flowing condition

的溶出率远大于两种环氧粉末涂层A和B，这是由于环氧液体涂层C自由膜在较低温度下固化，交联度相对较小，自由膜的玻璃化转变温度较低，内部含有较多的小分子有机物，在流动条件下，小分子有机物和颜填料加速溶出，单位时间内的溶出质量大于单位时间内吸收水的质量，导致后期增重率下降，偏离Fick II扩散定律。

考虑环氧液体涂层C自由膜的溶出率，下面对其吸水饱和后的吸水率曲线进行校正：

涂层自由膜吸水饱和后，吸水达到动态平衡，吸水质量基本不随时间变化，此时吸水率随时间的变化只与溶出现象有关。由图2可知，环氧液体涂层自由膜C吸水饱和后吸水率 W_t 与 $t^{1/2}$ 之间呈线性关系，拟合出斜率 P=−0.00982

$$m_t = m_0 + m_{wt} - m_{st} \quad (5)$$

式中：m_0，m_t 分别表示样片浸泡前和浸泡时间为 t 时的质量，m_{wt}，m_{st} 为 t 时刻的吸水质量和溶出质量。

当吸水饱和时，吸水质量 m_{wt} 恒为定值，由 (1) 和 (4) 式得出：

$$\triangle W_t = W_{tn} - W_{tn-1} = (m_{s(n-1)} - m_{sn})/m_0 \times 100\% \quad (6)$$

$$\triangle t^{1/2} = t_n^{1/2} - t_{(n-1)}^{1/2} \quad (7)$$

则：

$$m_{s(n-1)} = m_{sn} + m_0 P \triangle t^{1/2} \quad (8)$$

$$m_{s(n-2)} = m_{s(n-1)} + m_0 P \triangle t^{1/2} \quad (9)$$

$$\cdots\cdots$$

$$m_{s1} = m_{s2} + m_0 P \triangle t^{1/2} \quad (10)$$

只需求出最后时刻的溶出率，便可以由 (8)~(10) 式求出各个时刻的溶出质量；

则校正后 t 时刻的真实重量：

$$m_{rt} = m_t + m_s \quad (11)$$

t 时刻的真实吸水率：

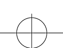
$$W_{rt} = (m_{rt} - m_0)/m_0 \times 100\% \quad (12)$$

式中，W_{tn} 和 $W_{t(n-1)}$ 分别为 t_n 和 t_{n-1} 时刻的吸水率，m_{sn-1}、m_{sn} 分别为 t_n 和 t_{n-1} 时刻的溶出质量。

W_{rt} 与 $t^{1/2}$ 重新作图便可得到校正后的吸水率曲线。由图2c可知，校正后实验点与Fick曲线拟合良好。

3.2 涂层开路电位变化

图4为3种涂层在不同条件下3.5%NaCl溶液中的开路电位随时间变化。由图4a可以看出，3种条件下环氧粉末涂层A开路电位变化规律基本一致，开始时开路电位均为正值，此时水和离子等介质尚未渗透到涂层中，涂层具有优异的绝缘屏蔽性，相当于一个电阻很大的绝缘层；浸泡初期较短时间内，开路电位急速下降到−0.3 V (*vs* SCE) 左右，呈现陡降趋势，此时涂层处于电解质渗入阶段，涂层电阻逐渐减小，开路电位负移；随着浸泡时间的延长，开路电位变化缓慢，此时介质渗透涂层后并与金属基材接触，构成腐蚀环境，界面金属开始发生电化学腐蚀，同时电位曲线存在一定波动，这是因为这个阶段腐蚀产物的积累和再溶解都对开路电位有影响[9]；到后期，开路电位正移，这是由于产生了电极电位更正的铁氧化物的腐蚀产物，而且腐蚀产物附着在金属



基体表面，阻滞了传质步骤导致的[10]。

由图4b和c可以看出，3种条件下环氧粉末涂层B和环氧液体涂层C的开路电位开始时也为正值，随后急剧下降，但是与环氧粉末涂层A不同的是，此阶段在同一时间下，随着流速的增加，开路电位更负，这是由于流速加速了水和离子等介质传输，使涂层电阻下降速度加快导致的；而后开路电位变化缓慢；随着浸泡时间的进一步延长，在静态浸泡和2 m/s流动条件下，在实验时间范围内，开路电位进一步减小，基体金属腐蚀进一步发生，而在4 m/s流动条件下，开路电位发生正移，这同样是由于产生电极电位更正的铁氧化物的腐蚀产物，而且腐蚀产物附着在金属基体表面，阻滞了传质步骤进行导致的。

从开路电位随时间变化来看，流速加速了介质在环氧粉末涂层B和环氧液体涂层C中的传输，使其失效速度随着流速的增加而加快，但是对环氧粉末涂层A的失效影响不明显。

3.3 涂层电化学阻抗谱的结果

3.3.1 涂层体系的EIS　以3种无溶剂环氧防腐涂层在60 ℃ 4 m/s流动条件下3.5%NaCl溶液中的失效历程为例，分析流动条件下无溶剂环氧涂层的失效行为。

图5~7分别为3种无溶剂涂层在4 m/s流动条件下60 ℃ 3.5%NaCl溶液中不同时间的Nyquist图，图

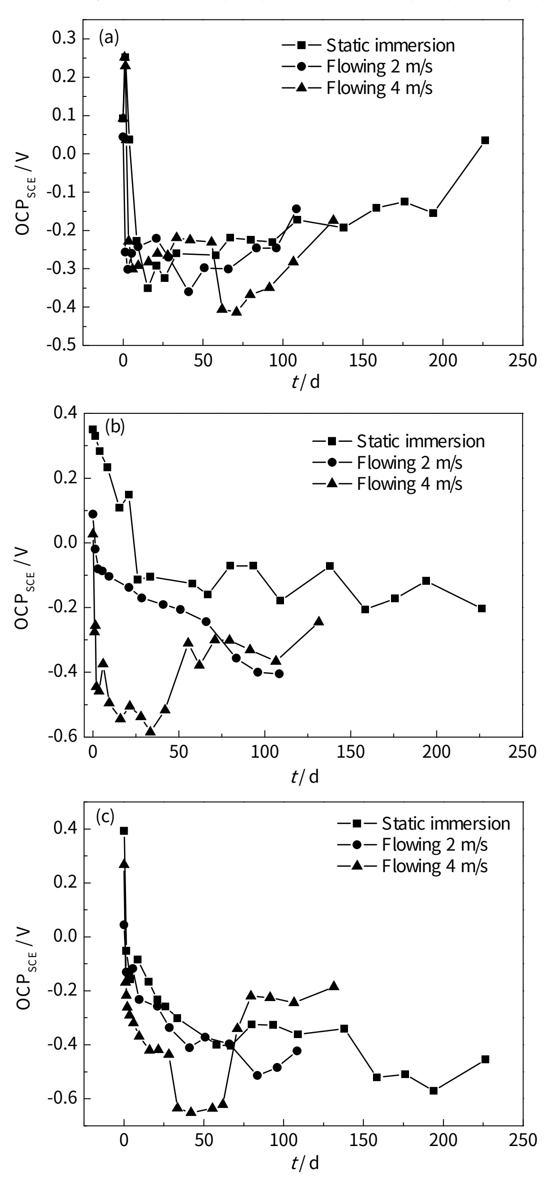


图4 环氧粉末涂层A、B和无溶剂环氧液体涂层C在不同流速下OCP随时间变化曲线

Fig.4 OCP *vs* immersion time in various flow velocity for epoxy powder coating A (a), epoxy powder coating B (b) and solvent-free liquid epoxy coating C (c) at 60 ℃

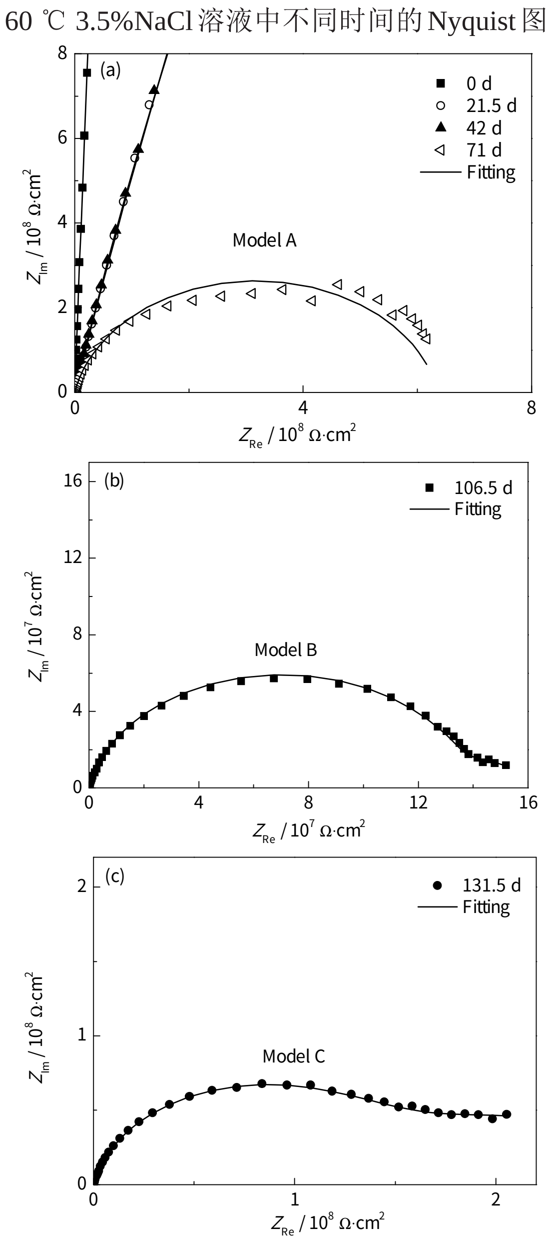


图5 环氧粉末涂层A在4 m/s流动条件下浸泡不同时间的Nyquist图

Fig.5 Nyquist plots of epoxy powder coating A in 3.5% NaCl solution (60 ℃) under 4 m/s flowing condition for 0~71 d (a), 106.5 d (b) and 131.5 d (c)

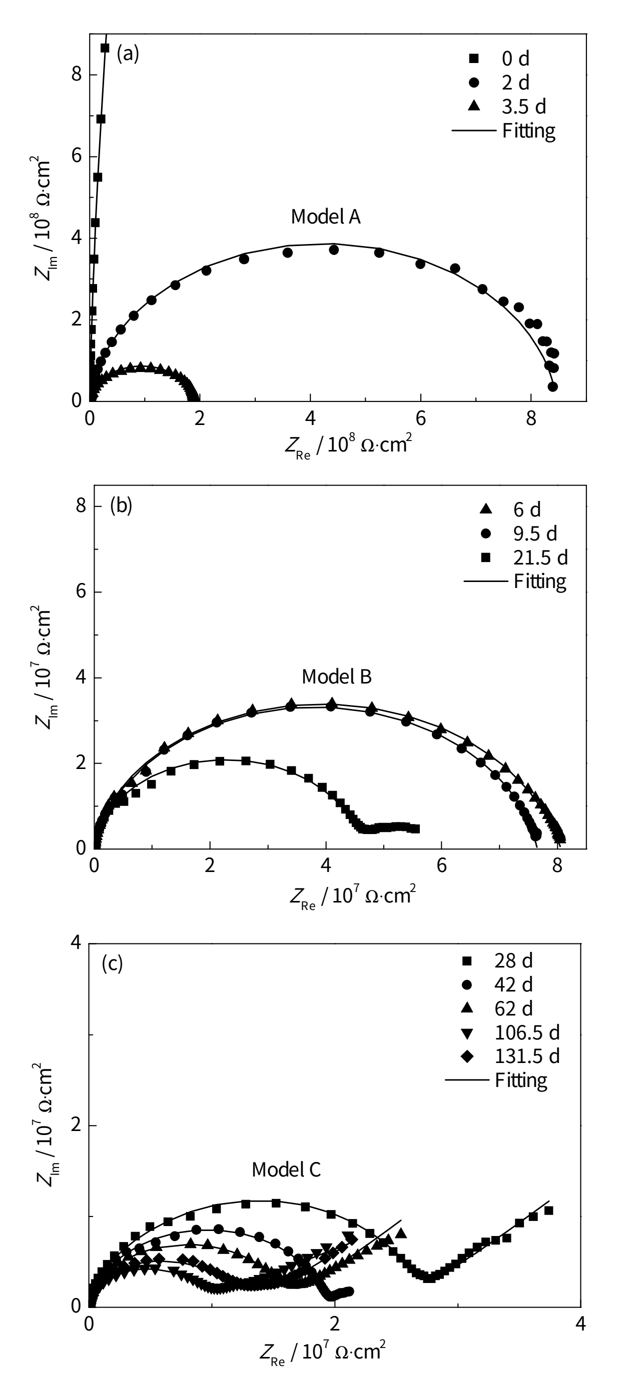


图6 环氧粉末涂层B在4 m/s流动条件下浸泡不同时间的Nyquist图

Fig.6 Nyquist plots of epoxy powder coating B in 3.5% NaCl solution (60 ℃) under 4 m/s flowing condition for 0~3.5 d (a), 6~21.5 d (b) and 28~131.5 d (c)

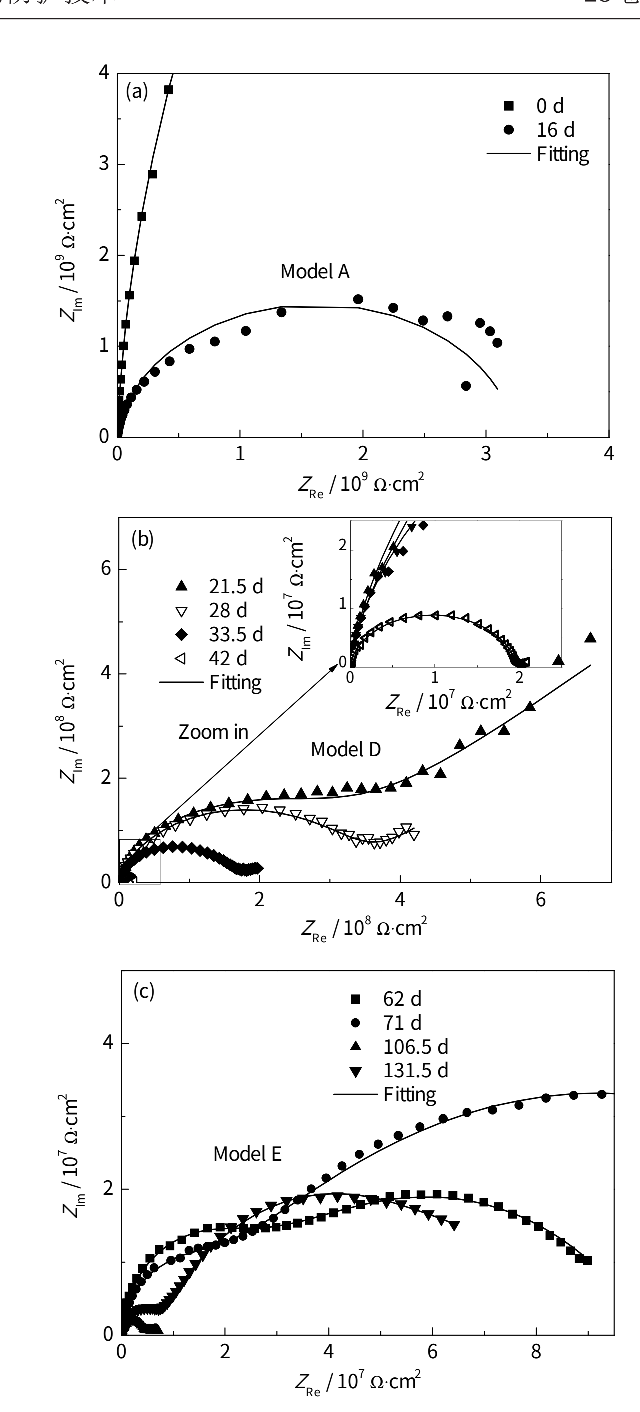
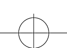


图7 无溶剂环氧液体涂层C在4 m/s流动条件下浸泡不同时间的Nyquist图

Fig.7 Nyquist plots of solvent-free liquid epoxy coating C in 3.5%NaCl solution (60 ℃) under 4 m/s flowing condition for 0~16 d (a), 21.5~42 d (b) and 62~131.5 d (c)

8为EIS拟合的等效电路图。其中，R_s：溶液电阻，R_c：涂层电阻，Q_c：涂层电容，Q_{dl}：界面双电层电容，R_{ct}：电荷转移电阻，Z_w：Warburg阻抗，Q_{diff}：扩散电容，R_{diff}：扩散电阻。从图5a，6a和7a可以看出，3种涂层在流动初期均呈现单容抗弧，容抗弧半径随时间延长而减小，对应图8a的等效电路图，在此阶段腐蚀介质不断向涂层中扩散，导致涂层电阻减小，涂层电容增大，此期间为涂层的失效初期。

随着流动浸泡时间的增加，环氧粉末涂层A、B从图5b和6b可以看出，分别在106.5~131.5 d和6~21.5 d时间范围内Nyquist图可用图8b的等效电路图拟合，Nyquist图从单容抗弧转变为双容抗弧,环氧液体涂层C (图7b) 在21.5~42 d范围内Nyquist图则



用图8d的等效电路图拟合，Warburg阻抗 (Z_w) 与涂层电阻 (R_c) 串联，这是由于涂层中添加物颗粒的阻挡作用，电解质溶液沿颗粒之间的缝隙弯弯曲曲地向内渗入，反应粒子的传质过程的方向不与浓度梯度的方向平行，文献中称之为“切向扩散”现象[10]。在此阶段腐蚀介质逐渐渗透到涂层/金属界面，导致出现两个时间常数，界面电化学反应开始发生，此期间为涂层的失效中期。

随着流动浸泡时间的进一步延长，从图5c和6c可以看出，环氧粉末涂层A、B Nyquist图分别在131.5和28 d时低频区出现扩散弧特征，拟合为图8c等效电路模型，金属基体发生腐蚀，腐蚀产物堆积引起扩散弧特征，因此引入等效电路图Warburg阻抗 (Z_w) 来拟合。而环氧液体涂层C中图7c阻抗谱图可用图8e的等效电路图进行拟合，这是由于涂层对金属/涂层界面的腐蚀产物向溶液方向扩散具有阻挡作用，使得腐蚀产物的扩散成为Faraday过程的控制步骤[11]，通常这种扩散行为并不是理想的Warburg阻抗，弥散指数 (n) 偏离0.5。在此阶段基体金属进一步腐蚀，涂层进一步失效，为涂层失效后期。

表2~4分别为4 m/s流动条件下3种无溶剂涂层在各个时间段的电化学阻抗谱电路元件参数的分析结果。从涂层电阻 R_c 来看，环氧粉末涂层A初期下降较慢，随着浸泡时间的延长逐渐变小，环氧粉末涂层B和环氧液体涂层C呈现3个阶段：在初期下降较快，随着浸泡时间的延长到中期时变化缓慢，后期又下降较快。从涂层电容 Q_c 看出，3种涂层在初期逐步增大，随着时间延长达到稳定值。界面转移电阻 R_{ct} 表征涂层界面金属的腐蚀过程难易，开始时3种涂层的 R_{ct} 均随浸泡时间的延长呈减小趋势，说明界面腐蚀速率随着流动浸泡时间的延长而增大，而后环氧粉末涂层B和环氧液体涂层C的 R_{ct} 反而增大，这是由于腐蚀产物堆积附着在金属基体表面，阻滞了传质步骤，使界面腐蚀速率减小导致的。

由于涂层电容对水比较敏感，而涂层电阻对离子渗透比较直接，故常用涂层电容和涂层电阻来评价涂层吸水性和涂层对离子的阻挡特性。

图9为环氧粉末涂层A、环氧粉末涂层B和3#

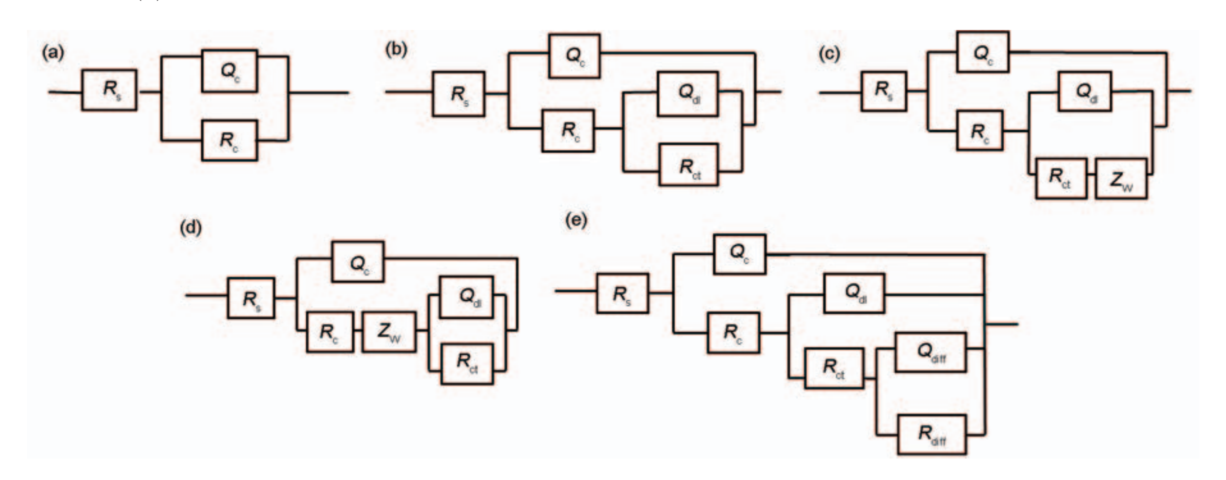


图8 无溶剂环氧涂层体系等效电路图

Fig.8 Equivalent circuits for solvent-free epoxy coating system: (a) model A, (b) model B, (c) model C, (d) model D, (e) model E

表2 环氧粉末涂层A在4 m/s流动条件下浸泡不同时间的EIS拟合结果

Table 2 Fitted parameters of EIS of epoxy powder coating A in 3.5%NaCl solution (60 ℃) 4 m/s flowing condition for different time

Time / d	R_c / Ω•cm^2	n_1	Q_c / F•cm^{-2}	R_{ct} / Ω•cm^2	n_2	Q_{dl} / F•cm^{-2}	Z_w
0	5.42×10^{11}	0.982	2.69×10^{-10}	---	---	---	---
21.5	5.16×10^{10}	0.883	1.49×10^{-9}	---	---	---	---
33.5	3.99×10^{10}	0.878	1.79×10^{-9}	---	---	---	---
42	3.19×10^{10}	0.889	1.73×10^{-9}	---	---	---	---
55.5	2.76×10^{10}	0.877	1.85×10^{-9}	---	---	---	---
106.5	1.40×10^{8}	0.891	1.77×10^{-9}	4.03×10^{7}	0.95	4.78×10^{-7}	---
131.5	1.58×10^{8}	0.878	2.03×10^{-9}	1.89×10^{7}	0.94	3.59×10^{-8}	7.73×10^{-8}

环氧液体涂层C不同条件下Q_c和R_c随浸泡时间的变化。从涂层电容可以看出，不同条件下，3种涂层Q_c的在初期均快速增大，随着时间延长达到稳定值，且初期同一时间，相对于静态浸泡条件，流动条件下3种涂层Q_c增大速度更快，达到饱和时的值更大，说明流动条件加速了水在涂层中的传输速率并增加了涂层的饱和吸水量。这与自由膜称重法得到的结果基本是一致的。

从涂层电阻可以看出，不同条件下3种涂层的R_c均随时间延长而减小。静态浸泡条件下，3种涂层失效初期R_c变化规律基本一致，都快速下降；初期同一时间，相对于静态浸泡条件，在流动条件下环氧粉末涂层B和环氧液体涂层C的R_c下降速度更快，后期稳定时的值更小，说明流动条件加速了离子在此两种涂层中的渗透速率，导致涂层失效更快速；而环氧粉末涂层A初期同一时间不同条件下的R_c变化不大，说明流动条件对离子在环氧粉末涂层A中渗透速率影响不明显。

表3 环氧粉末涂层B在4 m/s流动条件下浸泡不同时间的EIS拟合结果

Table 3 Fitted parameters of EIS of epoxy powder coating B in 3.5%NaCl solution (60 ℃) 4 m/s flowing condition for different time

Time / d	R_c / Ω•cm^2	n_1	Q_c / F•cm^{-2}	R_{ct} / Ω•cm^2	n_2	Q_{dl} / F•cm^{-2}	Z_w
0	5.43×10^{10}	0.99	2.38×10^{-10}	---	---	---	---
2	1.53×10^{9}	0.92	6.45×10^{-10}	---	---	---	---
3.5	1.89×10^{8}	0.95	6.16×10^{-10}	---	---	---	---
6	2.72×10^{7}	0.99	3.48×10^{-10}	8.04×10^{7}	0.76	5.79×10^{-10}	---
9.5	2.69×10^{7}	0.96	5.55×10^{-10}	4.96×10^{7}	0.76	6.21×10^{-10}	---
21.5	4.53×10^{7}	0.95	7.08×10^{-10}	1.68×10^{7}	0.66	2.62×10^{-7}	---
28	1.91×10^{7}	0.92	6.25×10^{-10}	5.50×10^{6}	0.47	1.18×10^{-6}	2.34×10^{-14}
42	1.77×10^{7}	0.96	6.03×10^{-10}	8.22×10^{6}	1.00	1.05×10^{-9}	2.17×10^{-7}
62	1.42×10^{7}	1.00	6.57×10^{-10}	1.58×10^{7}	0.76	7.67×10^{-10}	2.96×10^{-7}
106.5	8.00×10^{6}	0.95	6.79×10^{-10}	1.49×10^{7}	0.31	1.59×10^{-7}	1.00×10^{-9}
131.5	9.22×10^{6}	0.95	6.41×10^{-10}	7.04×10^{6}	0.43	4.78×10^{-8}	3.30×10^{-7}

表4 无溶剂环氧液体涂层C在4 m/s流动条件下浸泡不同时间的EIS拟合结果

Table 4 Fitted parameters of EIS of solvent-free liquid epoxy coating C in 3.5%NaCl solution (60 ℃) 4 m/s flowing condition for different time

Time / d	R_c / Ω•cm^2	n$_1$	Q_c / F•cm^{-2}	R_{ct} / Ω•cm^2	n_2	Q_{dl} / F•cm^{-2}	R_{diff} / Ω•cm^2	n_3	Q_{diff} / F•cm^{-2}	Z_w
0	5.07×10^{10}	0.98	2.59×10^{-10}	---	---	---	---	---	---	---
16	3.24×10^{9}	0.93	5.78×10^{-10}	---	---	---	---	---	---	---
21.5	6.97×10^{7}	0.96	4.60×10^{-10}	2.16×10^{8}	0.69	5.69×10^{-10}	---	---	---	6.96×10^{-9}
28	5.63×10^{7}	0.96	4.64×10^{-10}	2.77×10^{8}	0.69	6.49×10^{-10}	---	---	---	3.04×10^{-8}
42	1.50×10^{7}	1.00	4.48×10^{-10}	1.94×10^{7}	0.85	3.15×10^{-10}	---	---	---	2.07×10^{-6}
55.5	1.15×10^{7}	0.95	4.86×10^{-10}	7.79×10^{6}	0.48	5.87×10^{-8}	2.80×10^{4}	1.00	7.05×10^{-6}	---
62	2.47×10^{7}	0.95	4.69×10^{-10}	7.77×10^{6}	0.54	1.37×10^{-8}	9.99×10^{3}	1.00	9.44×10^{-8}	---
71	7.89×10^{6}	0.95	5.02×10^{-10}	2.28×10^{6}	0.29	2.38×10^{-8}	1.07×10^{8}	1.00	4.33×10^{-9}	---
106.5	3.75×10^{6}	0.95	5.40×10^{-10}	5.01×10^{6}	0.32	2.47×10^{-7}	1.46×10^{6}	1.00	7.34×10^{-5}	---
131.5	7.07×10^{6}	0.94	5.20×10^{-10}	6.72×10^{7}	0.65	2.53×10^{-8}	8.04×10^{6}	1.00	2.55×10^{-6}	---

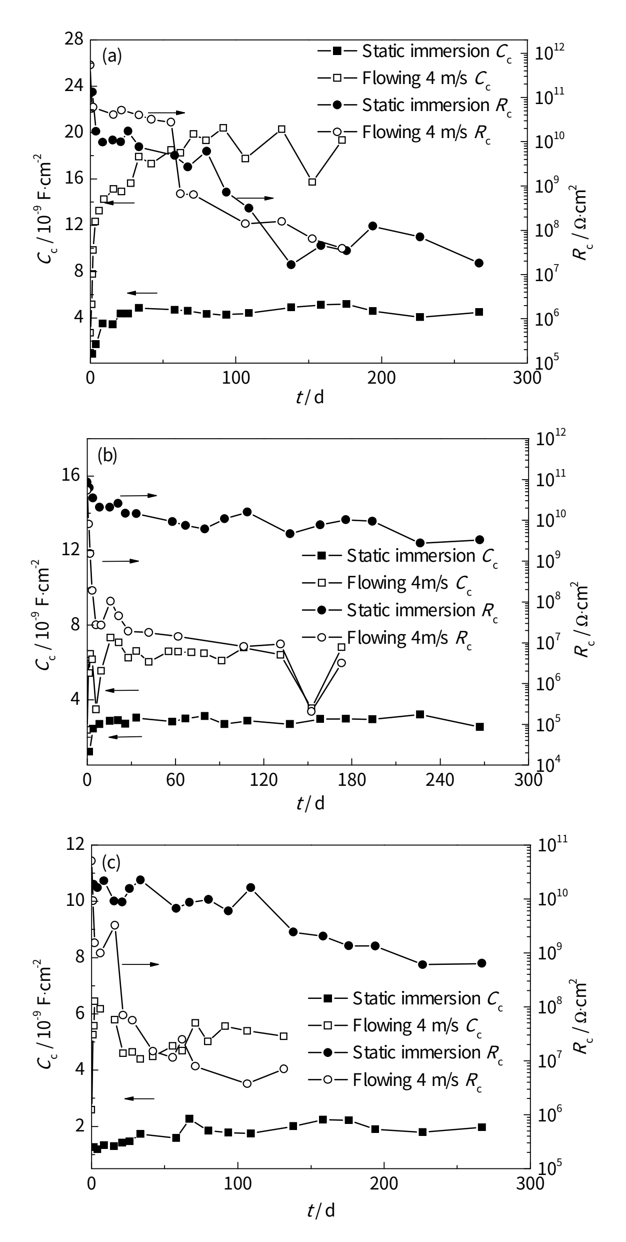


图9 环氧粉末涂层A、B和无溶剂环氧液体涂层C在不同流速下C_c和R_c随时间变化曲线

Fig.9 C_c and R_c *vs* immersion time of epoxy powder coating A (a), epoxy powder coating B (b) and solvent-free liquid epoxy coating C (c) under static immersion and 4 m/s flowing condition

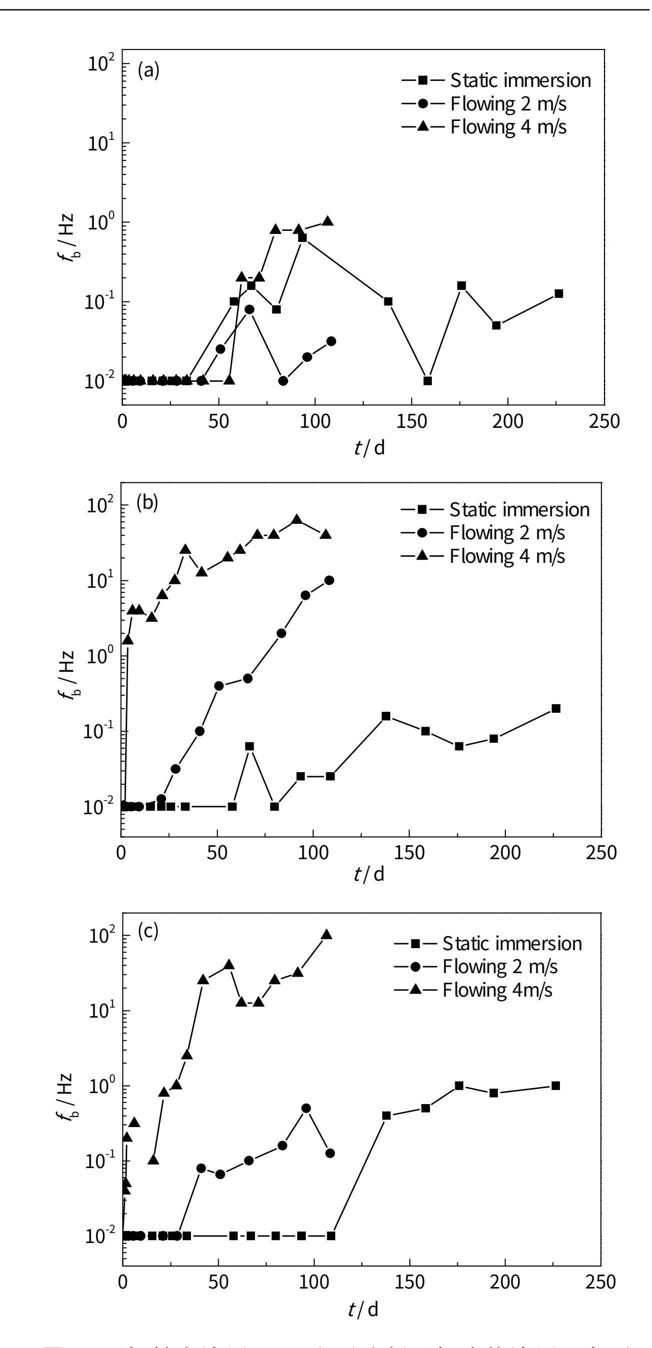


图10 环氧粉末涂层A、B和无溶剂环氧液体涂层C在不同流速下f_b随时间变化曲线

Fig.10 f_b *vs* immersion time in various flow velocity for epoxy powder coating A (a), epoxy powder coating B (b) solvent-free liquid epoxy coating C (c) at 60 ℃

3.3.2 涂层特征频率变化　涂层特征频率f_b(45°相位角所对应的频率)能够反映涂层/金属界面的剥离情况：

$$f_b = K(A_t/A_0) \tag{13}$$

其中，A_t为剥离面积，A_0为涂层样品面积，K可近似为一个与涂层结构有关的常数。特征频率f_b越大，涂层/金属界面的剥离面积就越大，所以用f_b随时间的变化来反映涂层/金属界面的剥离面积的变化[12]。

图10为不同流速条件下3种涂层特征频率随时间的变化。不同流速下3种无溶剂涂层的f_b均随时间延长而增大；同一时间内环氧粉末涂层A的f_b随流速增加变化不明显，不同流速下，失效初期较长测试时间内f_b基本一致，后期f_b随时间的发展变化基本同步，说明流速对其加速失效作用不明显；环氧粉末涂层B、环氧液体涂层C的f_b随流速的变化较为敏感，且在失效初期就产生较大的差异，后期f_b随时间的发展变化分化明显，这说明对其加速失效作用明显，随着流速增大，涂层失效速度更快。涂层失效历程和规律与开路电位法是一致的。

4 结论

(1) 在实验流速范围内，随着流体流速的增加，水在3种自由膜中的传输速率、饱和吸水率也随着增加，不同流速下水在两种环氧粉末涂层A、B自由膜中的传输符合Fick第二定律，环氧液体涂层C自由膜中水在静态浸泡和2 m/s条件下传输符合Fick第二定律，在4 m/s条件下，由于小分子有机物、颜填料加速溶出，传输偏离Fick第二定律。

(2) 实验流速范围内，3种无溶剂涂层失效过程可分为3个阶段：介质在涂层中传输阶段、基体金属腐蚀发生阶段和基体金属腐蚀发展与涂层失效阶段。

(3) 通过开路电位法和电化学阻抗谱技术得出：和静态浸泡条件下对比，在实验流速范围内，流动条件加速了环氧粉末涂层B和无溶剂环氧液体涂层C的失效历程，且随着流速的增加，涂层失效速度加快；流速对环氧粉末涂层A失效影响不显著。

参考文献

[1] Melchers R E, Jeffrey R. Influence of water velocity on marine immersion corrosion of mild steel [J]. Corrosion, 2004, 60: 84

[2] Zheng Z B, Zheng Y G, Zhou X, et al. Determination of the critical flow velocities for erosion-corrosion of passive materials under impingement by NaCl solution containing sand [J]. Corros. Sci., 2014, 88: 187

[3] Deflorian F, Rossi S. An EIS study of ion diffusion through organic coatings [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51: 1736

[4] Legghe E, Aragon E, Bélec L, et al. Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 66: 276

[5] Reddy B, Doherty M J, Sykes J M. Breakdown of organic coatings in corrosive environments examined by scanning kelvin probe and scanning acoustic microscopy [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 2965

[6] Wang Y C, Bierwagen G. A new acceleration factor for the testing of corrosion protective coatings: Flow-induced coating degradation [J]. J. Coat. Technol. Res., 2009, 6(4): 429

[7] Stafford O A, Hinderliter B R, Croll S G, et al. Electrochemical impedance spectroscopy response of water uptake in organic coatings by finite element methods [J]. Electrochim. Acta, 2006, 52: 13398

[8] 胡吉明, 张鉴清, 谢德明等. 水在有机涂层中的传输. I Fick扩散过程 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22: 311

[9] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清. 有机涂层的现代研究方法 [J]. 材料科学与工程学, 2003, 21(5): 763

[10] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002

[11] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q, et al. Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 49: 293

[12] Liu X W, Xiong J P, Lv Y W, et al. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 64: 497

